

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-256457

(43)Date of publication of application : 19.09.2000

(51)Int.Cl.

C08G 65/12

(21)Application number : 11-061615

(71)Applicant : JAPAN CHEMICAL INNOVATION
INSTITUTE

(22)Date of filing : 09.03.1999

(72)Inventor : ISHIDA TOYOHISA
ENDO TAKESHI

(54) PROPYLENE OXIDE POLYMERIZATION CATALYST COMPOSITION AND PREPARATION OF POLY(PROPYLENE OXIDE)

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a propylene oxide polymerization catalyst composition capable of controlling the molecular weight of polymers and also forming a poly(propylene oxide) having hydroxyl groups at its terminals with a comparatively high molecular weight, and a preparation process utilizing the catalyst composition.

SOLUTION: The propylene oxide polymerization catalyst composition comprises (1) a crown ether compound, (2) an alkali metal alkoxide or an alkali metal hydroxide, and (3) an organic Lewis acid in which all linkages are directly metal-bound carbon linkages not through an oxygen. A process for preparing a poly(propylene oxide) uses this polymerization catalyst composition in polymerizing propylene oxide to obtain the poly(propylene oxide).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-256457
(P2000-256457A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 G 65/12

C 0 8 G 65/12

4 J 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-61615

(22) 出願日 平成11年3月9日 (1999.3.9)

(71) 出願人 597071652

財団法人 化学技術戦略推進機構
東京都台東区柳橋2丁目22番13号

(72) 発明者 石田 豊久

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(72) 発明者 遠藤 剛

神奈川県横浜市西区宮ヶ谷54-13

(74) 代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外6名)

Fターム (参考) 4J005 AA04 BB02

(54) 【発明の名称】 プロピレンオキシドの重合触媒組成物およびポリ (プロピレンオキシド) の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリマーの分子量を制御でき、しかも比較的高い分子量で末端に水酸基を有するポリ (プロピレンオキシド) を生成させことができるプロピレンオキシドの重合触媒組成物と、その触媒組成物を利用した製造方法の提供。

【解決手段】 (1) クラウンエーテル化合物、(2) アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物、および(3) 全ての結合が金属に酸素を介することなく炭素が結合している結合である有機ルイス酸を包含するプロピレンオキシドの重合触媒組成物と、プロピレンオキシドを重合させポリ (プロピレンオキシド) を得るに際し、先の重合触媒組成物を用いることを特徴とするポリ (プロピレンオキシド) の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) クラウンエーテル化合物、(2) アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物、および(3) 全ての結合が金属に酸素を介することなく炭素が結合している結合である有機ルイス酸を包含するプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項2】 (1) クラウンエーテル化合物が、(2) アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物 1モルに対し、1モル以上使用される請求項1に記載のプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項3】 (1) クラウンエーテル化合物が、18-クラウン-6、ベンゾ18-クラウン-6、ジベンゾ18-クラウン-6およびジシクロヘキサノ18-クラウン-6からなる群から選択される1種または2種以上である請求項1または2に記載のプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項4】 (3) 有機ルイス酸が、アルキルアルミニウム、アリールアルミニウムおよびアルキルアリールアルミニウムからなる群から選択される1種または2種以上である請求項1ないし3のいずれか1項に記載のプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項5】 (3) 有機ルイス酸が、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、ジフェニルモノイソブチルアルミニウムおよびモノフェニルジイソブチルアルミニウムからなる群から選択される1種または2種以上である請求項1ないし3のいずれか1項に記載のプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項6】 プロピレンオキシドを重合させポリ(プロピレンオキシド)を得るに際し、重合触媒組成物として、請求項1ないし5のいずれか1項に記載の重合触媒組成物を用いることを特徴とするポリ(プロピレンオキシド)の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロピレンオキシドの重合触媒組成物およびポリ(プロピレンオキシド)の製造方法に関する。さらに詳しくは、比較的高い分子量を有するポリ(プロピレンオキシド)を製造することができる、重合触媒組成物および製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プロピレンオキシドはエチレンオキシドに比して重合しにくく、また、重合しても生成物ポリマーの分子量は比較的低いことが多く、さらに、分子量の制御もしにくい。そこで得られるポリマーの分子量を制御しながら、しかも高分子量のポリマーを得べく、開始剤、触媒を中心に研究が進められている。これまでにルイス酸とホスホニウムハロゲン化物を用いる方法により、プロピレンオキシドを重合せしめ得た報告がある。この方法では、末端に水酸基を有するポリマーを得ることができず、樹脂原料等には適さないことがある。ま

た、アルミニウムポルフィリンを用いる方法により、プロピレンオキシドを重合せしめ得た報告がある。この方法では、比較的高価で入手しにくいアルミニウムポルフィリンを大量に使用するため工業的とはいえない面があった。そこで、得られる生成物の分子量を制御しつつ、高い分子量の生成物が得られ、しかも、工業上実用的な製造方法の開発が待たれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ポリマーの分子量を制御でき、しかも比較的高い分子量で末端に水酸基を有するポリ(プロピレンオキシド)を生成させることができるプロピレンオキシドの重合触媒組成物と、その触媒組成物を利用した製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の課題を解決べく鋭意検討した結果、プロピレンオキシドを重合させポリ(プロピレンオキシド)を得るに際し、特殊な重合触媒組成物を用いると、極めて良好にプロピレンオキシドの重合がなされ、しかも、その分子量が比較的高分子であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0005】 即ち本発明は、(1) クラウンエーテル化合物、(2) アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物、および(3) 全ての結合が金属に酸素を介することなく炭素が結合している結合である有機ルイス酸を包含するプロピレンオキシドの重合触媒組成物を提供するものである。また本発明は、(1) クラウンエーテル化合物が、(2) アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物 1モルに対し、1モル以上使用される前記のプロピレンオキシドの重合触媒組成物を提供するものである。さらに本発明は、(1) クラウンエーテル化合物が、18-クラウン-6、ベンゾ18-クラウン-6、ジベンゾ18-クラウン-6およびジシクロヘキサノ18-クラウン-6からなる群から選択される1種または2種以上である前記のプロピレンオキシドの重合触媒組成物を提供するものである。さらにまた本発明は、(3) 有機ルイス酸が、アルキルアルミニウム、アリールアルミニウムおよびアルキルアリールアルミニウムからなる群から選択される1種または2種以上である前記のプロピレンオキシドの重合触媒組成物を提供するものである。また本発明は、(3) 有機ルイス酸が、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、ジフェニルモノイソブチルアルミニウムおよびモノフェニルジイソブチルアルミニウムからなる群から選択される1種または2種以上である前記のプロピレンオキシドの重合触媒組成物を提供するものである。さらに本発明は、プロピレンオキシドを重合させポリ(プロピレンオキシド)を得るに際し、重合触媒組成物として、前記の重合触媒組成物

を用いることを特徴とするポリ（プロピレンオキシド）の製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明では、プロピレンオキシドの重合に際し、（１）クラウンエーテル化合物、（２）アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物、および（３）全ての結合が金属に酸素を介することなく炭素が結合している結合である有機ルイス酸を主成分とする重合触媒組成物を使用する。

【0007】（１）クラウンエーテル化合物は、環状のポリエーテルであって電子供与性の酸素により環全体が多座配位子となり、アルカリ金属のイオンを環の空孔内に取り込む機能を持つものであればとくに限定されない。これらの化合物として、例えば、18-クラウン-6、ベンゾ18-クラウン-6、ベンゾ15-クラウン-5、ジベンゾ18-クラウン-6、ジベンゾ18-クラウン-3、ジベンゾ24-クラウン-8、ジベンゾ30-クラウン-10、ジシクロヘキサノ18-クラウン-6、ジシクロヘキサノ24-クラウン-8、等を挙げることができる。中でも、18-クラウン-6、ベンゾ18-クラウン-6、ジベンゾ18-クラウン-6、ジシクロヘキサノ18-クラウン-6 は好ましく用いることができる。また、（１）クラウンエーテル化合物は、必要に応じて２種以上を併用することもできる。

【0008】（２）アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物は、とくにその種類を限定するものではない。例えば、アルカリ金属アルコキシドとしては、セシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウム、リチウム等のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等を挙げることができる。中でも、カリウム t -ブトキシドはとくに好ましく用いることができるアルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化ルビジウム等を挙げることができる。中でも、水酸化カリウムはとくに好ましく用いることができる。

【0009】（３）有機ルイス酸は、配位子を有する有機金属であればよく、好ましくはアルミニウムまたはホウ素の化合物錯体である（なお、少なくとも本明細書の有機ルイス酸に関する限り、「金属」は広義にとらえ、ホウ素も金属として記述する）。前記配位子は、各々独立に、例えば、分岐をもつ、あるいは分岐をもたない鎖状または環状のものであることができ、イソブチル基等の炭素数１～１０のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等の炭素数６～２０のアリール基；前記アルキル基およびアリール基を有するアルキルアリール基；それらの誘導体であることができ、配位子と金属との全ての結合が酸素を介することなく炭素と金属が結合している結合であることが肝要である。このような化合物としては、例えばトリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、ジフェニルモノイソブチルアルミニウム、モノ

フェニルジイソブチルアルミニウム、トリフェニルホウ素、トリ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素等が挙げられる。中でも、アルミニウムを含む化合物が好ましく、トリイソブチルアルミニウムはとくに好ましく用いることができる。また、（３）有機ルイス酸は、必要に応じて２種以上を併用することもできる。

【0010】本発明の重合触媒組成物を用いたプロピレンオキシドの重合は公知の他の触媒を用いた場合と同様の方法により行うことができる。例えば、（１）クラウンエーテル化合物を適切な溶媒に溶解し、（２）アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物を加え反応せしめる。次いで、さらに（３）有機ルイス酸を加えて得た溶液に、必要量のプロピレンオキシドを添加し、重合せしめることができる。

【0011】（１）クラウンエーテル化合物は、（２）アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物１モルに対し、１モル以上使用するのが望ましい。１モル未満では反応速度が低下する。（３）有機ルイス酸は、（２）アルカリ金属水酸化物またはアルカリ金属アルコキシド１モルに対して１モル以上使用するのが望ましい。１モル未満では反応が進まない場合が多い。１モル以上では多いほどプロピレンオキシドの重合反応が速くなる。また、プロピレンオキシドに対する（３）有機ルイス酸の使用量はプロピレンオキシドに対する金属原子（例えばアルミニウム原子）のモル比で好ましくは０．１～１０％、さらに好ましくは１～８％、とくに好ましくは２～５％である。２％未満であると、反応速度が遅くなる傾向があり、１％未満では反応が進み難い場合がある。

【0012】本発明の重合触媒組成物の機作は明らかではないが、アルカリ金属イオンをクラウンエーテル化合物が包接し、有機ルイス酸に含まれる金属原子がプロピレンオキシドを重合するに有効な配置をとることによるものと考えられる。したがって、（２）アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属水酸化物とプロピレンオキシドのモル比を調節することで、得られるポリ（プロピレンオキシド）の分子量を制御することができる。

【0013】用いる溶媒は、プロピレンオキシドの重合に用いられる公知のものを用いることができる。例えば、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン系溶媒（塩化メチレン等）、ケトン類などであることができる。反応温度は一般的な温度であればとくに限定されず、従来の場合と同様の温度範囲であることができる。ただし、０～５０℃が好ましい。また反応を阻害しない範囲で任意の公知の添加剤を用いることができる。

【0014】本発明で得られたポリ（プロピレンオキシド）は、多種の用途に応用可能である。例えば、接着剤、ウレタン原料・樹脂原料、界面活性剤原料等として用いることができる。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は重量によるものである。また、反応は不活性ガス下、非水雰囲気下で行った。生成物の分子量および分子量分布 M_w (重量平均分子量)/ M_n (数平均分子量)は、反応物をサンプリングし、適量のメタノールを加え、それを蒸発させ、生成したポリプロピレンオキシドをテトラヒドロフラン (THF) に再溶解しテフロンフィルタで濾過後、GPC (テトラヒドロフラン用) により測定した。反応の収率も反応物をサンプリングし $^1\text{H-NMR}$ の結果から算出した

【0016】実施例1

KOH 2ミリモルと、18-クラウン-6 2ミリモルと、トリイソブチルアルミニウム ($\text{Al}(\text{i-Bu})_3$) 4ミリモルとを、1,2-ジメトキシエタンに溶かし液量を20mlとした。すなわち K^+ の濃度を0.1モル/lとした。次にこの溶液を1mlを取り (KOH 0.1ミリモル、18-クラウン-6 0.1ミリモル、 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 0.2ミリモル)、そこに $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ を2ミリモル (1モル/lのヘキサン溶液を2ml) を加えた。そしてトルエンを10ml加えて希釈し、プロピレンオキシドを100ミリモル加え、室温で5時間攪拌し重合させた。結果を表1に示す。なお、この反応生成物の水酸基価は、生成したポリプロピレンオキシド1gあたり12.8mg-KOHであった。得られたポリ (プロピレンオキシド) のモノマー転換率、数平均分子量 (M_n) および分子量分布 (M_w/M_n) について調べた。結果を表1に示す。

【0017】実施例2~6

また、アルミニウム化合物と反応時間を表1に記載したように変更したこと以外は、実施例1を繰り返した。結果を表1に示す。

実施例	有機ルイス酸	モノマー転換率	$M_n(M_w/M_n)$	重合時間
1	$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$	100%	10200 (1.5)	5時間
2	AlEt_3	82%	2800 (1.6)	24時間
3	AlMe_3	51%	1100 (1.5)	24時間
4	AlPh_3	64%	3600 (1.7)	24時間
5	$\text{AlPh}_2(\text{i-Bu})$	100%	7300 (1.6)	8時間
6	$\text{AlPh}(\text{i-Bu})_2$	100%	8000 (1.6)	8時間

【0020】上記表1中、 AlEt_3 はトリエチルアルミニウムを意味し、 AlMe_3 はトリメチルアルミニウムを意味し、 AlPh_3 はトリフェニルアルミニウムを意味し、 $\text{AlPh}_2(\text{i-Bu})$ はジフェニルモノイソブチルアルミニウムを意味し、 $\text{AlPh}(\text{i-Bu})_2$ はモノフェニルジイソブチルアルミニウムを意味している。

【0018】なお、使用したアルミニウム化合物の一部は以下の方法により得た。

トリフェニルアルミニウム：精製したトリフェニルホウ素8.0g (33mmol) をフラスコに入れ、ついで、乾燥トルエンを50ml加え、さらに、これにトリエチルアルミニウム0.94mol/lヘキサン溶液38ml (トリエチルアルミニウム36mmol) を加えた。この混合物を加熱し、溶媒 (主にヘキサンからなる) を50ml留去した。その後は溶媒 (主にトルエンからなる) を還流しながら加熱をした。この加熱還流は5時間行なった。得られた反応混合物を室温に冷却した後、真空ポンプにより減圧しトルエンをほぼ完全に蒸発させた。得られた反応混合物を減圧下150°Cで3時間加熱した。この減圧操作により、生成したトリエチルホウ素は除去される。得られた反応混合物は溶融状態であったが室温に冷却すると固まった。この固体をトルエン20mlに溶解・濾別し、ヘキサン40mlを加えて、結晶化し、トリフェニルアルミニウムの結晶を得た。結晶を取り出し、ヘキサンで洗浄後、減圧乾燥したものを、本実施例に用いた。なお、収量は4.2g (収率49%)であった。

ジフェニルモノイソブチルアルミニウム：トリフェニルアルミニウム4mmolとトリイソブチルアルミニウム2mmolをトルエン20mlに溶解し、トルエン還流下で1時間加熱した。この反応物をジフェニルモノイソブチルアルミニウムとして本実施例に用いた。

モノフェニルジイソブチルアルミニウム：トリフェニルアルミニウム2mmolとトリイソブチルアルミニウム4mmolをトルエン20mlに溶解し、トルエン還流下で1時間加熱した。この反応物をモノフェニルジイソブチルアルミニウムとして本実施例に用いた。

【0019】

【表1】

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、ポリマーの分子量を制御でき、しかも比較的高い分子量で末端に水酸基を有するポリ (プロピレンオキシド) を生成させることができるプロピレンオキシドの重合触媒組成物と、その触媒組成物を利用した製造方法が提供される。